

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000734

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-007540
Filing date: 15 January 2004 (15.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月15日
Date of Application:

出願番号 特願2004-007540
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-007540]

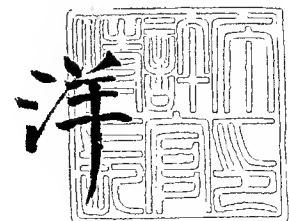
出願人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):



2005年 2月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3011449

【書類名】 特許願
【整理番号】 EB3260P
【提出日】 平成16年 1月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23C 28/00
【発明者】
 【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似 1 条 9 丁目 7 の 8
 【氏名】 成田 敏夫
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社 荏原総合研究
 所内
 【氏名】 八鍬 浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所
 【代表者】 依田 正稔
【代理人】
 【識別番号】 100091498
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡邊 勇
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092406
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 堀田 信太郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093942
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小杉 良二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109896
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 友宏
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 026996
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9112447
 【包括委任状番号】 0018636

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

原子組成でWを12.5～56.5%含み、不可避免的な不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜。

【請求項 2】

原子組成でWを12.5～56.5%、Reを20～60%含み、かつ、ReとWの総量が50%以上であり、不可避免的な不純物を除き、残りをCr, Ni, Co及びFeから選ばれる少なくとも一つ以上とした、本質的にRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜。

【請求項 3】

金属基材の表面に、ReまたはRe合金めっきと、WまたはW合金めっきとを順次施した後、1200℃以上で熱処理を施すことによって形成した請求項1または2記載の拡散バリア用合金皮膜。

【請求項 4】

金属基材の表面に、ReまたはRe合金めっきと、WまたはW合金めっきとを順次施した後、1200℃以上で熱処理を施すことを特徴とする拡散バリア用合金皮膜の製造方法。

【請求項 5】

原子組成でWを12.5～56.5%含み、不可避免的な不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜を金属基材の表面にコーティングしたことを特徴とする高温装置部材。

【請求項 6】

原子組成でWを12.5～56.5%、Reを20～60%含み、かつ、ReとWの総量が50%以上であり、不可避免的な不純物を除き、残りをCr, Ni, Co及びFeから選ばれる少なくとも一つ以上とした、本質的にRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜を金属基材の表面にコーティングしたことを特徴とする高温装置部材。

【請求項 7】

前記拡散バリア用合金皮膜の表面に、原子組成で10%以上50%未満のAl, CrまたはSiを含む拡散浸透合金皮膜をコーティングしたことを特徴とする請求項5または6記載の高温装置部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】拡散バリア用合金皮膜及びその製造方法、並びに高温装置部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスタービン翼、ジェットエンジンのタービン翼、燃焼器、ノズル、ボイラ伝熱管、廃棄物処理装置及び半導体製造排ガス処理装置などの高温で用いられる高温装置部材の寿命を延伸するための表面皮膜として使用される拡散バリア用合金皮膜及びその製造方法、並びに該合金皮膜を適用した高温装置部材に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、産業用ガスタービン翼やジェットエンジンなどの高温装置部材は、流体温度が1300℃を超える場合があり、金属材料では高温酸化が部材損傷の主要原因となることがしばしばある。そこで、部材の耐熱性を向上させるために、従来、部材表面に以下のようなコーティング処理を施すことが一般に行われている。

【0003】

(1) 熱遮蔽コーティング (TBC)

熱遮蔽コーティング (TBC) は、金属基材 (部材) 表面に、トップコートと呼ばれるセラミックス層と、アンダーコート (あるいはボンドコート) と呼ばれる耐食合金層を順次積層するようにしたものである。トップコートには、主に金属基材の表面温度を約1000℃以下に低下させるため、熱伝導率の小さい ZrO_2 などが一般に用いられる。一方、アンダーコートには、耐酸化性を付与するため、Al を数～数十% 含んだ合金 (通常 $MCrAlY$ と呼ばれる) が一般に用いられる。

【0004】

しかし、近年、発電効率向上の観点から、流体温度が上昇する傾向にあり、それに伴ってアンダーコートの表面温度も上昇し、このため、アンダーコート/トップコート界面に酸化皮膜が厚く成長して、トップコートが剥離すると同時に、Al が $MCrAlY$ から基材側に拡散することによって、金属基材の強度が低下することが大きな問題となっている。また、従来の温度においても、例えば、ジェットエンジンのタービン翼などでは、寿命が半年程度と言われており、これらの部材の寿命を延伸させる技術の開発が強く望まれている。これら TBC システムの劣化は、アンダーコート/金属基材間における合金成分の相互拡散が主原因の一つと言われている。

【0005】

更に、TBC システムは、温度低下の効果を高めるため、数百 μm の厚さのトップコートと冷却空気を必要とする。このため、狭い部位や冷却空気を利用できない部位には一般に適さない。

【0006】

(2) Al (または Cr, Si) 拡散浸透処理

1000℃以下で耐酸化性及び耐高温腐食性を必要とする部材には、しばしば、Al あるいは Cr, Si などの拡散浸透処理が施される。これらの元素の酸化物は、その中のイオン拡散能が小さく、このため、部材表面をこれらで被覆することで高温酸化及び高温腐食を抑制できることが知られている。従って、これらの酸化物を形成するため、部材表面を、これらの元素を数十% 含んだ合金皮膜で被覆するコーティング法が採られる。その代表的な手法が拡散浸透処理である。この手法で形成した合金皮膜 (コーティング層) は、拡散層を形成するため部材 (基材) との密着性が良く、かつ、複雑な形状を有する部品や狭い部位にも適用可能である。

【0007】

しかし、上記 TBC システムと同様に、高温下で長時間使用すると、合金皮膜/金属基材間において合金成分の相互拡散が生じ、合金皮膜中の Al (あるいは Cr, Si) 濃度が低下して、健全な耐食性酸化物を維持できなくなる。

【0008】

(3) Ni-CrあるいはMCrAlY溶射

金属基材の表面に向けてNi-CrあるいはMCrAlYを溶射して合金皮膜を形成することも一般に行われている。溶射法によれば、合金皮膜の組成を自由に設定できる利点はあるが、合金皮膜が多孔質の膜であり、このため耐高温腐食コーティング層として良質の皮膜を形成することが一般に困難である。更に、溶射ガンを用いるため、適用できる部材の形状に制限があること、及び薄膜(10 μ m以下)の形成が困難であるなどの欠点がある。また、短期間の使用には良いが、高温下で長期間使用すると、上記(2)と同様の理由で、耐食性が低下する。

【0009】

(4) 蒸着法(PVD)、特に電子ビーム蒸着法(EB-PVD)

近年、TBCの形成方法として、EB-PVDが注目されている。これは、膜厚の厚い金属皮膜の形成が困難であったPVDと異なり、EB-PVDによれば、緻密で厚く(数百 μ m)、均質な金属皮膜の形成が可能となるためである。

しかし、EB-PVDによれば、金属基材を回転させることによって、曲面への施工も可能であるが、クリアランスの狭い部位などへの適用は一般に困難である。また、非常にコストの高い施工法である。更に、上記(1)～(3)と同様、長期間あるいは超高温下での使用においては、合金皮膜/金属基材間における相互拡散に起因する合金皮膜の劣化が避けられない。

【0010】

(5) Pt電気めっき+Al拡散処理

近年、例えばジェットエンジン用タービン翼の耐酸化コーティングとして、金属基材(部材)の表面にPtからなるめっき皮膜を電気めっきで形成し、その後、Al拡散処理を行うことが知られている。これは、耐食層として広く用いられているニッケル・アルミナイド(β -NiAl)にPtを添加することで、その安定化を図り、合金皮膜(コーティング層)を長時間健全に維持できるようにしたものである。

【0011】

(6) Reを添加したアンダーコートを兼ね備えたTBCシステム

ReをTBCのアンダーコートに12重量%(mol%で数%)以下添加したTBCシステムが提案されている(例えば、特許文献1等参照)。また、Reを35～60重量%(mol%で約15%～30%)含んだTBCのアンダーコートが提案されている(例えば、特許文献2等参照)。しかし、この際のReの役割については詳細な説明がなされておらず、効果も定かでない。

【0012】

(7) Re-Cr系合金による拡散バリヤ

上記(1)～(6)の技術に共通の問題点は、約1000℃以上の高温で使用したり、あるいは1000℃以下であっても、長期間に亘って使用したりすると、コーティング層(合金皮膜)/金属基材間の相互拡散によって、Al₂O₃、Cr₂O₃、SiO₂などの耐食性酸化物皮膜を形成するCr、Al、Siのコーティング層中の濃度が低下して、耐食性が損なわれてしまうことである。Ptを添加した β -Ni(Pt)Alにおいても、Ptの融点が約1770℃と低いことから、1000℃以上の高温下での使用や、1000℃以下においても長時間の使用では、Ptが金属基材中へ拡散してしまい、耐食性が損なわれることが予想される。

【0013】

そこで、発明者らは、コーティング層/金属基材間の相互拡散を防止する拡散バリヤとして使用されるRe合金皮膜を提案した(特許文献3参照)。また、拡散防止効果の優れた合金皮膜組成として、Re-Cr合金皮膜(特許文献4参照)、Re-Cr-Ni合金皮膜(特許文献5参照)及びRe-(Cr, Mo, W)-(Ni, Co, Fe)合金皮膜(特許文献6参照)をそれぞれ提案した。これらの拡散バリヤ用合金皮膜は、主に、Re-Cr合金 σ 相を基本組成としており、基材や用途、使用温度域によって、合金皮膜の組成を最適化することができる。

【0014】

【特許文献1】特開平11-61439号公報

【特許文献2】特表2000-511236号公報

【特許文献3】特開2001-323332号公報

【特許文献4】国際公開第03/038150号のパフレット

【特許文献5】国際公開第03/038151号のパフレット

【特許文献6】国際公開第03/038152号のパフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

Reの融点は3180℃で、Crの融点は1857℃である。このため、Re-Cr合金を基本組成とした拡散バリア用合金皮膜は、約2500℃前後の融点が期待でき、拡散バリア特性に優れることが分かる。一方で、このRe-Cr合金に、Ni, Fe, Coなど、1450~1550℃の融点を持つ成分が合金化すると、拡散バリアとしての融点が低下し、Re-Cr合金と比較して、拡散バリア特性がやや低下する。用途、使用温度域によっては、これでも十分な拡散バリア特性を維持するため、高温装置部材の延命に十分寄与する。しかし、場合によっては、より優れた拡散バリア特性を必要とする場合もある。

なお、Ni, Fe, Coは、耐熱材料基材として、最も汎用的に利用される材料であり、この表面に拡散バリア用合金皮膜を形成する過程において、これらの元素が拡散バリア用合金皮膜中に混入するのを完全に防ぐことは一般に困難である。

【0016】

また、Re-Cr系 σ 相は、Crとの親和力が強く、金属基材中のCrがRe-Cr系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜中に拡散する傾向にある。Crは、耐食性の観点から耐熱合金基材中に必ず含まれる元素であり、数%の濃度低下が生じても十分な耐食性を示す場合もある。しかし、近年は、強度の観点からCr添加量を低減する傾向にあり、最低限の量(5~10mass%)のみを添加するようになってきている。従って、耐熱合金基材からCrがコーティング層へ拡散してしまうと、基材表面でCr欠乏が生じ、基材の耐食性低下や、相安定性が崩れることによる強度特性の低下を招くことも考えられる。

以上の観点から、用途、使用温度域、基材の種類などによっては、Re-Cr系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜にも、改良の余地があると考えられる。

【0017】

なお、前述のRe-(Cr, Mo, W)-(Ni, Co, Fe)合金皮膜のうち、MoとWは、Crと同属元素であることから、Crと同様の特性を持ち、かつ高融点であることから、Re-Cr-(Ni, Co, Fe)合金と更に合金化してRe-(Cr, Mo, W)-(Ni, Co, Fe)合金とすることで、より優れた拡散バリア特性を示すことが予想される。しかし、WとMoの最適合金組成及び合金皮膜としての特性については明らかにされていない。

【0018】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、Re-Cr合金皮膜よりも優れた拡散バリア特性を持ち、より高温(例えば、1150℃以上)での使用にも耐え得る拡散バリア用合金皮膜及びその製造方法、並びに該合金皮膜を適用した高温装置部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

請求項1に記載の発明は、原子組成でWを12.5~56.5%含み、不可避免の不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜である。

本発明の目的は、特に1000℃以上の超高温下において、金属材料を長期間健全に使用するため、拡散バリアによる耐熱・耐食コーティングを提供することである。その好適な例として、これまで、本質的にRe-Cr系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜を提案

してきた。このRe-Cr系 σ 相からなる合金皮膜は、1000℃以上の超高温下において十分な拡散バリア特性を示すが、以下のような欠点も併せ持つ。

1) Ni, Fe, Coなどが金属基材から拡散して合金化することで融点が下がり、拡散バリア特性がやや低下する。

2) 金属基材からCrが拡散してくることで、金属基材中にCr欠乏層が形成される。

【0020】

本発明の拡散バリア用合金皮膜は、Re-Cr系 σ 相ではなく、Re-W系 σ 相からなる。Wの融点は、3410℃であるため、Reとの合金も3000℃程度の融点を有することが予想される。従って、Ni, Fe, Coなどが金属基材から拡散してきて合金化しても、Re-W系 σ 相の方がRe-Cr系 σ 相よりも融点の低下が小さい。また、WはCrと同属元素であるため、Re-W合金からなる合金皮膜中へも金属基材からCrが拡散してきて、金属基材中にCr欠乏層を形成することが予想されるが、発明者らの研究の結果、Re-W合金は、むしろCrを排除する傾向を有することが分かった。すなわち、Ni, Fe, Coなどを主成分とする金属基材の表面に、Re-W合金からなる拡散バリア用合金皮膜を形成すると、高温下での使用によって、Ni, Fe, Coなどが拡散バリア用合金皮膜中へ拡散してきても、拡散バリア特性を損なうことはなく、また、金属基材中に金属基材からのCrの拡散によるCr欠乏層も形成されない。

【0021】

拡散バリアは、金属基材の強度に有害なAlや、耐酸化性維持に有害なTi, Taなどの拡散を抑制するのに有効な組成である必要があり、かつ、耐酸化性を有するAl含有合金層や金属基材に接して長時間安定に存在できる特性を有する必要がある。すなわち、

1) Al, Ti, Taなどの透過能が小さく、かつ、

2) Al含有合金層や金属基材との反応のギブスエネルギーが正の値を取るか、あるいは負であっても絶対値の小さいものが好ましい。

原子組成でWを12.5～56.5%含み、不可避免の不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる連続層としての合金皮膜は、このような拡散バリアとしての要求を満たすことができる。

【0022】

請求項2に記載の発明は、原子組成でWを12.5～56.5%、Reを20～60%含み、かつ、ReとWの総量が50%以上であり、不可避免の不純物を除き、残りをCr, Ni, Co及びFeから選ばれる少なくとも一つ以上とした、本質的にRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜である。

このような組成の合金皮膜であっても、前述と同様に、拡散バリアとして要求される要件を満たすことができる。

【0023】

請求項3に記載の発明は、金属基材の表面に、ReまたはRe合金めっきと、WまたはW合金めっきとを順次施した後、1200℃以上で熱処理を施すことによって形成した請求項1または2記載の拡散バリア用合金皮膜である。

例えば、細孔部への施工のために水溶液めっきを用いる場合、W合金めっきとして、金属錯化剤としてのクエン酸を含み、アンモニアの添加によってpHを調整したアンモニア性クエン酸浴によるNi-W合金めっき（（社）表面技術協会編：表面技術便覧，p212（1998）参照）を行うことで、クラックが生じにくく、均一な膜厚の拡散バリア用合金皮膜を形成することができる。

【0024】

請求項4に記載の発明は、金属基材の表面に、ReまたはRe合金めっきと、WまたはW合金めっきとを順次施した後、1200℃以上で熱処理を施すことを特徴とする拡散バリア用合金皮膜の製造方法である。

請求項5に記載の発明は、原子組成でWを12.5～56.5%含み、不可避免の不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜を金属基材の表面にコーティングしたことを特徴とする高温装置部材である。

【0025】

請求項6に記載の発明は、原子組成でWを12.5～56.5%、Reを20～60%含み、かつ、ReとWの総量が50%以上であり、不可避免の不純物を除き、残りをCr, Ni, Co及びFeから選ばれる少なくとも一つ以上とした、本質的にRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜を金属基材の表面にコーティングしたことを特徴とする高温装置部材である。

【0026】

請求項7に記載の発明は、前記拡散バリア用合金皮膜の表面に、原子組成で10%以上50%未満のAl, CrまたはSiを含む拡散浸透用合金皮膜をコーティングしたことを特徴とする請求項5または6記載の高温装置部材である。

本発明の拡散バリア用合金皮膜の拡散バリアとしての効果は、1000℃以上の高温下、更には、1150℃以上であっても発揮される。このような高温域では、アルミナ皮膜が良好な耐酸化性を示すことが知られている。健全なアルミナ皮膜を長時間に亘って維持するためには、部材表面に10原子%以上のAlが存在することが必要である。更に、上述したように、Re-W合金 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜との反応性が小さい組成とすることが必要であり、そのためには、Al濃度を50原子%未満とする必要がある。このため、拡散バリア用合金皮膜の表面にコーティングする、例えばAlリッチ層からなる拡散浸透用合金皮膜のAl濃度は、10原子%以上50原子%未満とすることが好ましい。特に、Ni-Al系またはNi-Al-Pt系合金で、Al濃度が50原子%以上ある場合、Al濃度が低下すると変態が生じるため好ましくない。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、金属基材の表面に、本質的にRe-W合金 σ 相からなるバリア用合金皮膜と、更にその表面に、必要に応じて、Alを10原子%以上50原子%未満含むAl含有合金層（拡散浸透用合金皮膜）をコーティングすることで、超高温下においても高温装置部材の耐食性を長時間維持することが可能となる。これによって、これまでのRe-Cr(-Ni)系合金皮膜と比較して、より長期間に渡って高温装置部材の寿命を延伸するとともに、金属基材からのCrの拡散を排除できるので、金属基材表面におけるCr欠乏層の形成を抑制できる。これによって、より多くの、かつ幅広いアプリケーションへの拡散バリア用合金皮膜の利用が可能となる。

【0028】

また、ReまたはRe合金めっき、WまたはW合金めっき及び熱処理を組み合わせたプロセスによってRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜を作製することで、欠陥がなく、厚さが均一な連続層としての合金皮膜を容易に形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。先ず、図1(a)に示すように、例えばNi基合金からなり、高温装置部材の基材となる金属基材10を用意する。このNi基合金からなる金属基材10としては、Ni-Cr系の耐熱合金のほとんどが使用でき、例えば、Ni-20Cr系合金であるハステロイXやヘインズ230、インコネル625、ワスパロイ、インコネル718、インコネル738などや、Ni-Cr-Al系合金でタービン翼等に用いられるMar-M247やCMSX-4、CMSX-10、TMS-138など、更には、Ni-40Cr-W casting合金などが挙げられる。

なお、金属基材10として、Ni基合金の他に、Co基合金やFe基合金を使用してもよいことは勿論である。

【0030】

そして、図1(b)に示すように、金属基材10の表面に、原子組成でWを12.5～56.5%含み、不可避免の不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜18を形成する。この不可避免の不純物は、例えば金属基材10としてNi基合金を使用した場合、Niである。

この拡散バリア用合金皮膜 18 は、原子組成で W を 12.5 ~ 56.5 %、Re を 20 ~ 60 % 含み、かつ、Re と W の総量が 50 % 以上であり、不可避免的な不純物を除き、残りを Cr, Ni, Co 及び Fe から選ばれる少なくとも一つ以上とした、本質的に Re-W 系 σ 相からなるものであってもよい。

【0031】

W の融点は、3410℃であるため、Re との合金も 3000℃程度の融点を有することが予想される。このため、Re-W 系 σ 相で拡散バリア用合金皮膜 18 を構成することで、Ni, Fe, Co などが金属基材 10 から拡散バリア用合金皮膜 18 に拡散してきて合金化しても、Re-Cr 系 σ 相で拡散バリア用合金皮膜を構成した時に比べて、拡散バリア用合金皮膜 18 の融点の低下が小さく、拡散バリア特性を損なうことはない。しかも、W は Cr と同属元素であるが、Re-W 合金は、Cr を排除する傾向を有するため、高温下での使用によって、金属基材 10 中に Cr の拡散による Cr 欠乏層が形成されることはない。

【0032】

更に、前述の組成の Re-W 系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜 18 は、金属基材 10 の強度に有害な Al や、耐酸化性維持に有害な Ti, Ta などの拡散を抑制し、かつ、耐酸化性を有する、下記の拡散浸透用合金皮膜 (Al 含有合金皮膜) 20 及び金属基材 10 に接して長時間安定に存在できる特性を有し、拡散バリアとして要求される要件を満たす。

【0033】

次に、必要に応じて、図 1 (c) に示すように、拡散バリア用合金皮膜 18 を形成した金属基材 10 の表面に、原子組成で 10 % 以上 50 % 未満の Al, Cr または Si を含む拡散浸透用合金皮膜 20 をコーティングする。

【0034】

拡散バリア用合金皮膜 18 の拡散バリアとしての効果は、1000℃以上の高温下、更には、1150℃以上であっても発揮される。このような高温域では、アルミナ皮膜が良好な耐酸化性を示すことが知られている。健全なアルミナ皮膜を長時間に亘って維持するためには、部材表面に 10 原子%以上の Al が存在することが必要である。更に、上述したように、Re-W 合金 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜 18 との反応性が小さい組成とする必要があり、そのためには、Al 濃度を 50 原子%未満とする必要がある。このため、拡散バリア用合金皮膜 18 の表面にコーティングする、例えば Al 含有合金皮膜からなる拡散浸透用合金皮膜 20 の Al 濃度は、10 原子%以上 50 原子%未満とすることが好ましい。特に、Ni-Al 系または Ni-Al-Pt 系合金で、Al 濃度が 50 原子%以上ある場合、Al 濃度が低下すると変態が生じるため好ましくない。

次に、図 1 に示す高温装置部材の作製例をより具体的に説明する。

【0035】

(1) 溶射法、PVD 法、スパッタリング法などの物理的方法による皮膜形成

まず、予め用意した Re-W 合金粉末を用い、溶射法によって、金属基材 10 の表面に Re-W 合金からなる拡散バリア用合金皮膜 18 を形成する。そのままでよいが、好ましくは、1200℃以上の真空下で熱処理して、拡散バリア用合金皮膜 18 に金属基材 10 との密着性を付与する。この際、金属基材 10 から拡散バリア用合金皮膜 18 中に、Ni, Co, Fe などが拡散するが、この拡散バリア用合金皮膜 18 の拡散バリア特性は低下しない。また、金属基材 10 から拡散バリア用合金皮膜 18 に Cr は拡散しないため、金属基材 10 中における Cr 欠乏層の形成もない。

【0036】

なお、Re-W 合金粉末を用いず、Re 粉末と W 粉末を溶射法によって積層し、しかる後に上記の条件で熱処理しても、同様の拡散バリア用合金皮膜 18 を得ることができる。

拡散バリア用合金皮膜 18 を金属基材 10 の表面に形成した後、使用温度・環境によって選定した Al (あるいは Si, Cr) 合金粉末を用いて、溶射法により拡散バリア用合金皮膜 18 の表面に Al (あるいは Si, Cr) 含有合金皮膜からなる拡散浸透用合金皮

膜20を形成する。

以上、溶射法と記した箇所は、PVD法、あるいはスパッタリング法などに置き換えても同様の拡散バリア用合金皮膜18及び拡散浸透用合金皮膜20を得ることができる。

【0037】

(2) 水溶液めっきと拡散処理の組み合わせによる皮膜形成

細孔部などを有する複雑な形状を有する金属基材(部品)10に対して、拡散バリア用合金皮膜18を安価に形成するには、水溶液めっきと拡散処理の組み合わせが好適である。すなわち、Ni、CoあるいはFe基合金等の金属基材10の表面に、水溶液めっきによるReあるいはRe合金めっきを施して、ReあるいはRe合金皮膜を形成し、しかる後、この表面に、水溶性めっきによるWあるいはW合金めっきを施して、WあるいはW合金皮膜を形成する。次に、このめっき後の金属基材10を、1200℃以上の真空中において熱処理し、これによって、均一な組成及び厚さを有する拡散バリア用合金皮膜18を形成する。

【0038】

更に、拡散バリア用合金皮膜18の表面に、Ni(あるいはFe、Co)をめっきし、Al(あるいはCr、Si)を拡散処理することによって、Al(あるいはCr、Si)含有合金皮膜からなる拡散浸透用合金皮膜20を形成する。

【0039】

(3) 熔融塩めっきによる皮膜形成

熔融塩めっき法によれば、ほとんど全ての元素をめっきすることができる。更に、熔融塩めっきは、高温下でなされるため、熱処理工程を省くことができ、プロセス的にも、経済的にも有利である。すなわち、Ni、CoあるいはFe基合金からなる金属基材10の表面に、例えば塩化物あるいはフッ化物溶を用いてReをめっきし、しかる後、例えばハロゲン化物溶を用いてWをめっきする。これにより、そのままでも、金属基材10の表面に拡散バリア用合金皮膜18が形成されるが、より好ましくは、めっき後の金属基材10を1200℃以上の真空中において熱処理することで、金属基材10の表面に、より均一な組成を有する拡散バリア用合金皮膜18が形成される。

【0040】

更に、拡散バリア用合金皮膜18の表面に、Ni(あるいはFe、Co)及びAl(あるいはCr、Si)を熔融塩めっきすることによって、Al(あるいはCr、Si)含有合金皮膜からなる拡散浸透用合金皮膜20を形成する。

【0041】

以上の(1)～(3)の方法は、部分的にどの方法を採用してもよい。例えば、拡散浸透用合金皮膜20を水溶液めっきと熱処理との組み合わせによって作製し、Al(あるいはCr、Si)含有合金層からなる拡散浸透用合金皮膜20を溶射法によって作製してもよい。これらの方法は、金属基材10の組成、部材の形状、コストなどによって自由に選択できる。

【0042】

(実施例)

金属基材としてNi基合金(CMSX-4)の短冊形試験片を用いた。金属基材の表面をSiC#240で研磨した後、脱脂してから供試した。ここでは、複雑な形状の部品への施工を念頭に置き、水溶液めっきと拡散処理とを組み合わせた施工法を採用した。先ず、下記の浴組成のアンモニア性クエン酸浴によるRe-Ni合金めっき浴を用いて、0.1A/cm²の電流密度で30分間のRe-Ni合金めっきを行った。その後、下記の浴組成のアンモニア性クエン酸浴によるNi-W合金めっき浴を用いて、0.1A/cm²の電流密度で30分間のW-Ni合金めっきを行った。しかる後、試験片を、1300℃、10⁻³Paの真空中にて10hの熱処理を行った。更に、熱処理後に試験片に、ワット浴を用いて、5mA/cm²の電流密度で60分間のNiめっきを行った後、NiAlとAl₂O₃の混合粉末中で、900℃で5hのAl拡散処理を施した。

【0043】

Re-Ni合金めっき浴

- ・過レンウム酸イオン: 0.1 mol/L
- ・硫酸ニッケル: 0.1 mol/L
- ・クエン酸: 0.1 mol/L
- ・ $\text{pH}=8$ (アンモニア水で調整)
- ・浴温: 50°C

Ni-W合金めっき浴

- ・タングステン酸ナトリウム: 0.2 mol/L
- ・硫酸ニッケル: 0.1 mol/L
- ・クエン酸: 0.4 mol/L
- ・ $\text{pH}=6$ (アンモニア水で調整)
- ・浴温: 70°C

処理後の試料断面の模式図を図2に示す。また、図2中の断面における各点の元素分析結果を表1に示す。表1中の(1)～(5)は、図2中の(1)～(5)にそれぞれ対応する。

【0044】

【表1】

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Re	0.0	0.0	42.0	1.2	1.0
Ni	56.0	55.5	15.0	64.0	64.2
Cr	1.0	1.1	3.0	7.0	7.2
Co	3.0	4.0	3.0	9.0	9.0
W	0.0	0.0	36.0	2.2	2.1
Mo	0.0	0.0	1.0	0.4	0.4
Ta	0.0	0.0	0.0	2.2	2.2
Al	40.0	39.4	0.0	12.7	12.5
Ti	0.0	0.0	0.0	1.3	1.4
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0045】

図2に示すように、金属基材(Ni基合金基材)10aの表面に、42原子%Re-36原子%W合金層(残部に数%ずつNi, Co, Cr, Moを含む)からなる拡散バリア用合金皮膜18aが、この拡散バリア用合金皮膜18aの表面に、Ni-40原子%Al合金層(残部に数%のCo, Crを含む)からなる拡散浸透用合金皮膜20aがそれぞれ形成されていることが分かる。また、金属基材10a側にAlは殆ど拡散していない。更に、金属基材10a中のCr濃度は、金属基材10aの表面近傍であっても、金属基材10aの内部であっても、いずれも約7%であり、Cr欠乏層が形成されていないことが分

かる。この拡散バリア用合金皮膜 18 a 及び拡散浸透用合金皮膜 20 a は、試験片の平坦部のみならず、端部も含め、試料全面に渡ってほぼ均一な組成及び厚さの連続層であった。

【0046】

この試験片を、1150℃の大気中で2週間酸化した後の断面の模式図を図3に示す。また、図3中の断面における各点の元素分析結果を表2に示す。表2中の(1)～(6)は、図3中の(1)～(6)にそれぞれ対応する。

【0047】

【表2】

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Re	0.0	0.0	0.0	42.2	1.1	1.0
Ni	0.0	56.4	56.0	13.5	63.8	64.2
Cr	0.0	1.1	1.0	2.0	7.1	7.2
Co	0.0	4.0	4.5	4.4	9.2	9.0
W	0.0	0.0	0.1	37.0	2.2	2.1
Mo	0.0	0.0	0.0	0.9	0.4	0.4
Ta	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	2.2
Al	40.2	38.5	38.4	0.0	12.7	12.5
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	1.4
O	59.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0048】

図3に示すように、拡散浸透用合金皮膜 20 a の表面には、数ミクロンの厚さのアルミナ皮膜 (Al_2O_3) 22 a が存在した。その直下の拡散浸透用合金皮膜 (Al 含有合金層) 20 a の Al 濃度は約 38.5 原子%を、さらにその直下の拡散バリア用合金皮膜 18 a は酸化前と同じ約 42.2 原子% Re-37.0 原子% W 合金層 (残部に数%ずつ Ni, Co, Cr, Mo を含む) を維持していた。そして、金属基材 10 a 中への Al 拡散は殆ど見られなかった。

【0049】

ここで注目すべきは、酸化前には、拡散バリア用合金皮膜 18 a 中に数%ずつ含まれていた Ni 及び Cr が、酸化後ではやや減少する傾向にあることである。つまり、1150℃という超高温下では、Cr, Niなどを数%含んだものよりも、本質的に Re-W 二元系合金の方がより安全であり、拡散バリアとしてより優れていることが分かる。また、Cr は、拡散バリア用合金皮膜 18 a である Re-W 合金層から、むしろ排除される傾向にあり、本質的に、金属基材 10 a の表面において、Cr 欠乏層を形成しにくい特性を持つことが分かる。

【0050】

(比較例)

金属基材として Ni 基合金 (CMSX-4) の短冊形試験片を用いた。金属基材の表面

をSiC#240で研磨した後、脱脂してから供試した。先ず、高濃度Re-Ni合金めっき浴(過レニウム酸イオンを0.1~8.0mol/L、Niイオンの総量を0.005~2.0mol/L、Cr(III)イオンを0.1~4.0mol/L、LiイオンとNaイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001~5.0mol/L以下含有し、pHが0~8、液温が、10~80℃である水溶液からなるめっき浴)を用いて、0.1A/cm²の電流密度で30分間のRe-Ni合金めっきを行った。その後、試験片をCr+Al₂O₃粉末中に埋没して、1100℃、10⁻³Paの真空中において5hの熱処理を行った。更に、熱処理後の試験片に、ワット浴を用いて、5mA/cm²の電流密度で60分間のNiめっきを行った後、NiAlとAl₂O₃の混合粉末中、900℃で5hのAl拡散処理を施した。

【0051】

処理後の試料断面の模式図を図4に示す。また、図4中の断面における各点の元素分析結果を表3に示す。表3中の(1)~(5)は、図4中の(1)~(5)にそれぞれ対応する。

【0052】

【表3】

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Re	0.0	0.0	40.0	1.2	1.0
Ni	52.5	51.6	17.0	65.9	64.2
Cr	4.5	5.0	40.0	6.0	7.2
Co	3.0	4.0	3.0	9.0	9.0
W	0.0	0.0	0.0	1.8	2.1
Mo	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4
Ta	0.0	0.0	0.0	2.0	2.2
Al	40.0	39.4	0.0	12.5	12.5
Ti	0.0	0.0	0.0	1.3	1.4
O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0053】

図4に示すように、金属基材(Ni基合金基材)10bの表面に、40原子%Re・40原子%Cr-17原子%Ni合金層(残部に数%のCoを含む)からなる拡散バリア用合金皮膜18bが、この拡散バリア用合金皮膜18bの表面に、Ni-39.4原子%Al含有合金層(残部に数%のCo、Crを含む)からなる拡散浸透用合金皮膜20bがそれぞれ形成されている。また、金属基材10b側にはAlは殆ど拡散していないが、金属基材10bにおける拡散バリア用合金皮膜18b近傍のCr濃度が、金属基材10bのバルク濃度と比較して、やや減少していることが分かる。

【0054】

この試験片を、1150℃の大気中で2週間酸化した後の断面の模式図を図5に示す。

また、また、図5中の断面における各点の元素分析結果を表4に示す。表4中の(1)～(6)は、図5中の(1)～(6)にそれぞれ対応する。

【0055】

【表4】

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Re	0.0	0.0	0.0	38.0	1.1	1.0
Ni	0.0	54.4	54.0	16.4	65.1	63.2
Cr	0.0	5.1	5.4	41.0	5.0	7.2
Co	0.0	4.0	4.5	4.6	9.2	9.0
W	0.0	0.0	0.1	0.0	2.0	2.1
Mo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4
Ta	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	2.2
Al	40.0	36.5	36.0	0.0	13.7	13.5
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	1.4
O	60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0056】

図5に示すように、拡散浸透用合金皮膜20aの表面には、数ミクロンの厚さのアルミナ皮膜(Al_2O_3)22aが存在しており、図3に示した実施例と同様である。しかし、図3に示した通り、実施例では、拡散浸透用合金皮膜(A1含有合金層)20aのA1濃度が、酸化後も38.4～38.5原子%であったのに対し、この比較例の拡散浸透用合金皮膜(A1含有合金層)20bにおいては、35.0～35.5原子%に低下している様子が分かる。更に、この比較例では、拡散バリア用合金皮膜18bの直下において、酸化後もCr欠乏層が形成したままで、しかも、A1濃度がやや上昇している様子が分かる。

【0057】

以上のように、Re-Cr-Ni系合金からなる拡散バリア用合金皮膜18bであっても、1150℃において拡散バリア特性を発揮するが、拡散バリア用合金皮膜18a直下におけるCr欠乏層の形成、及び、少量ではあるが、拡散浸透用合金皮膜(A1含有合金層)20bにおけるA1濃度低下と金属基材10bへのA1拡散が見られる。これに対して、この発明のRe-W系合金からなる拡散バリア用合金皮膜18aでは、これらの現象が観察されないことから、より優れた拡散バリアであることが示唆される。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明の実施の形態における拡散バリア用合金皮膜を有する高温装置部材の作製例を工程順に示す図である。

【図2】実施例におけるA1拡散処理後の試料断面を模式的に示す図である。

【図3】実施例における1150℃の大気中で2週間酸化した後の試料断面を模式的に示す図である。

【図 4】 比較例における A 1 拡散処理後の試料断面を模式的に示す図である。

【図 5】 比較例における 1 1 5 0 ℃の大気中で 2 週間酸化した後の試料断面を模式的に示す図である。

【符号の説明】

【 0 0 5 9 】

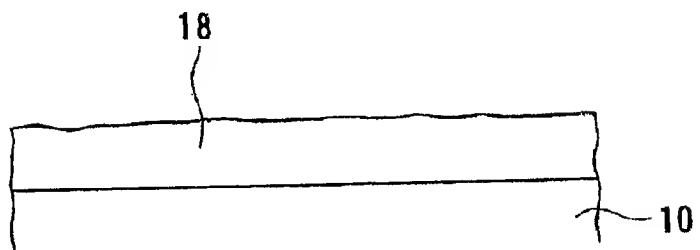
- 1 0 金属基材
- 1 8 拡散バリア用合金皮膜
- 2 0 拡散浸透用合金皮膜

【書類名】 図面
【図 1】

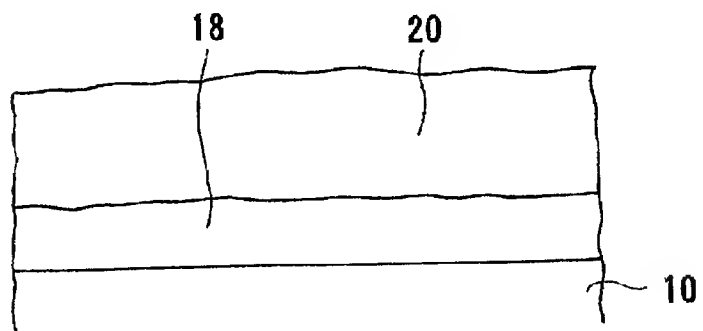
(a)



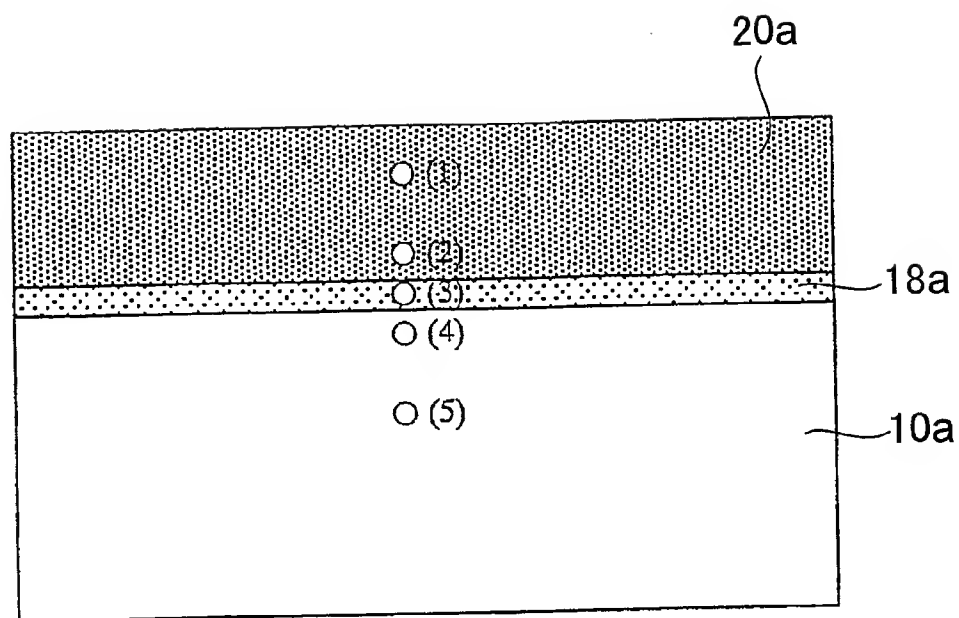
(b)



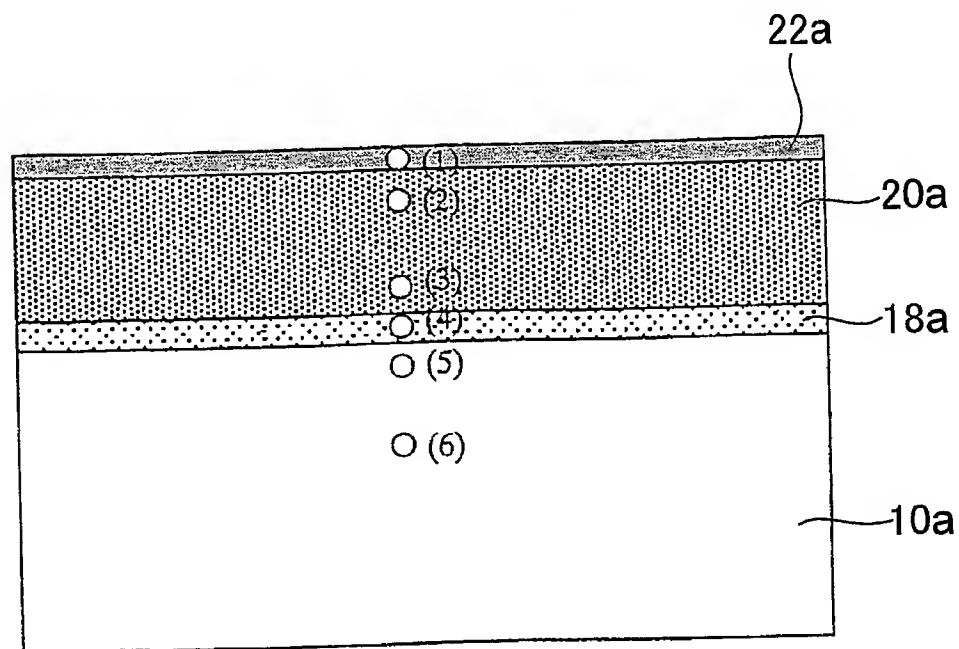
(c)



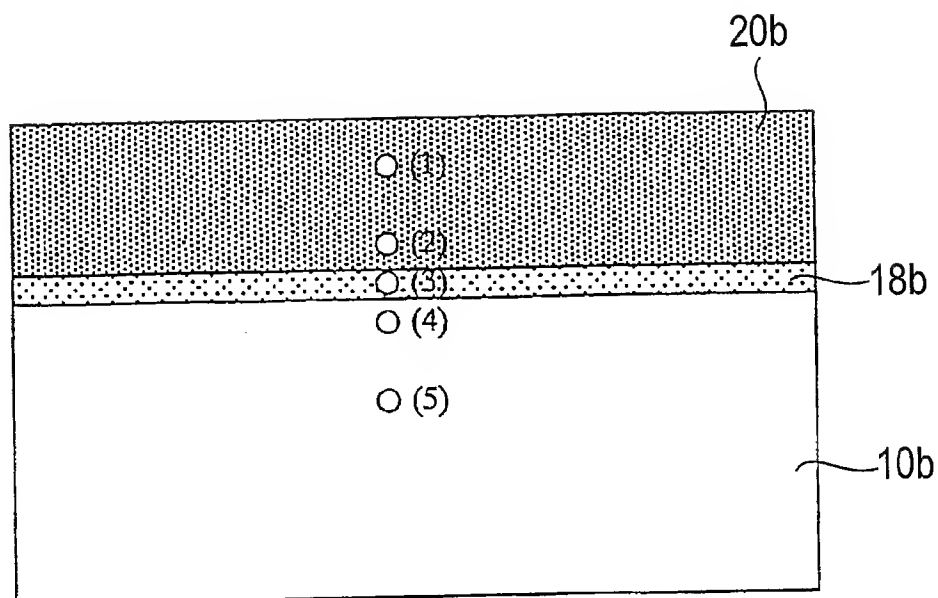
【図 2】



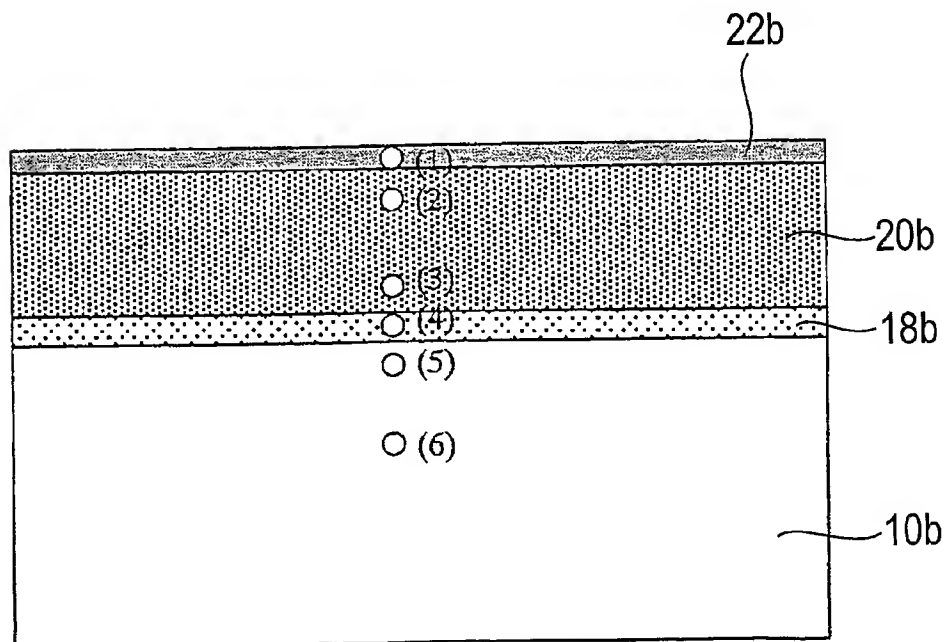
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Re-Cr 合金皮膜よりも優れた拡散バリア特性を持ち、より高温（1150℃以上）での使用にも耐え得るようにする。

【解決手段】 原子組成でWを12.5～56.5%含み、不可避免な不純物を除いて、残りをReとしたRe-W系 σ 相からなる拡散バリア用合金皮膜18で、金属基材10の表面にコーティングし、更に、必要に応じて、拡散バリア用合金皮膜18の表面に、原子組成で10%以上50%未満のAl, CrまたはSiを含む拡散浸透用合金皮膜20をコーティングして高温装置部材が構成される。

【選択図】 図1

特願 2004-007540

出願人履歴情報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏名

株式会社荏原製作所